

PCT

WORLDORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(D1)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07B 41/00, C07D 301/12, 301/19, B01J 8/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07965
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05740		(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. August 1999 (09.08.99)		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 35 907.1 7. August 1998 (07.08.98) DE		(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, D-68519 Vierheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE). RESCH, Peter [DE/DE]; Hauptstrasse 57, D-67310 Hettenleidelheim (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). RUPPEL, Wilhelm [DE/DE]; Kalmitstrasse 3a, D-67227 Frankenthal (DE). TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]; Ziegeleistrasse 25a, D-67122 Altrip (DE). WALCH, Andreas [DE/DE]; Roseggerweg 5, D-74193 Schwaigern (DE). WENZEL, Anne [DE/DE]; Mozartstrasse 2c, D-76676 Graben-Neudorf (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 15, D-67071 Ludwigshafen (DE).		(73) Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

(54) Title: METHOD FOR REACTING AN ORGANIC COMPOUND WITH A HYDROPEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG EINER ORGANISCHEN VERBINDUNG MIT EINEM HYDROPEROXID

(57) Abstract

The invention relates to a method for reacting an organic compound with a hydroperoxide, comprising at least the following steps (i) to (iii): (i) reacting the hydroperoxide with the organic compound to obtain a mixture composed of a reacted organic compound and a non-reacted hydroperoxide; (ii) separating the non-reacted hydroperoxide from the mixture resulting in step (i); (iii) reacting the hydroperoxide separated in step (ii) with the organic compound.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt: (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid; (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung; (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, wobei im Laufe des Verfahrens Hydroperoxid abgetrennt wird und erneut mit der organischen Verbindung umgesetzt wird. Ebenso 10 betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid.

15 Umsetzungen von organischen Verbindungen mit Hydroperoxiden, d.h. mit Verbindungen der allgemeinen Formel ROOH, werden in den gängigen Verfahren des Standes der Technik im Regelfall einstufig durchgeführt.

Der Begriff „einstufig“ bezieht sich in diesem Zusammenhang auf das 20 Hydroperoxid-Edukt und bedeutet, daß während des gesamten Verfahrens nur in einem einzigen Schritt Hydroperoxid der umzusetzenden organischen Verbindung zugegeben wird.

25 Die US-A-5,262,550 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Epoxidierung von Alkenen, in dem in einer Stufe Alken mit Wasserstoffperoxid oder einem Wasserstoffperoxid-Precursor zum entsprechenden Alkenoxid umgesetzt wird.

Die US-A-4,883,260 offenbart ein Verfahren, in dem Alken mit Wasserstoffperoxid in einer Stufe im Stahlautoklaven bzw. im Glasautoklaven umgesetzt wird.

30 In S.-H. Wang, Process Economics Program, Report 2E, S. 6-1 bis 6-27, SRI International (1994) ist beispielsweise ein Verfahren beschrieben, in dem in einer

Daher betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt:

- 5 (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- 10 (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.

Demgemäß findet die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in mindestens zwei Stufen (i) und (iii) statt. Ebenso ist es im erfindungsgemäßen Verfahren denkbar, daß die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in mehr als zwei Stufen stattfindet. Je nach Anzahl der Stufen, in denen die Umsetzung stattfindet, ist es selbstverständlich im erfindungsgemäßen Verfahren auch denkbar, daß mehr als eine Stufe durchlaufen wird, in der das eingesetzte Hydroperoxid abgetrennt wird.

20 Als Beispiel sei z.B. ein Verfahren genannt, in dem die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in den Stufen (i), (iii) und (v), die Abtrennung des Hydroperoxids in den Stufen (ii) und (iv) stattfindet.

- 25 Im allgemeinen werden im erfindungsgemäßen Verfahren zwei bis fünf Stufen durchlaufen, in denen die organische Verbindung mit dem Hydroperoxid umgesetzt wird. Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß auch ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das die folgenden Stufen (i) bis (ix) aufweist:
- 30 (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung M_1 ,

Abtrennstufe zur Abtrennung des Hydroperoxides eine Destillationskolonne verwendet.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es denkbar, für jede Stufe, in der das Hydroperoxid abgetrennt wird, eine eigene Abtrennvorrichtung A_i vorzusehen. Ebenso ist es möglich, bei entsprechender Reaktionsführung und bei mehreren Abtrennstufen die Abtrennungen in einer einzigen Abtrennvorrichtung durchzuführen.

Sind mehrere Abtrennstufen vorgesehen, ist es auch möglich, durch geeignete Reaktionsführung jeweils zwei oder auch mehr Abtrennstufen in jeweils einer Abtrennvorrichtung durchzuführen. Ganz allgemein ist es demgemäß möglich, für n Abtrennstufen insgesamt m Abtrennvorrichtungen vorzusehen, wobei $1 \leq m \leq n$.

Sollte im Anschluß an die letzte Stufe, in der eine Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid stattfindet, noch eine weitere Abtrennung des Hydroperoxids gewünscht sein, beispielsweise, um eventuell restliches Hydroperoxid zu recyceln, so ist dies im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens selbstverständlich ebenfalls möglich.

Aus der Mischung, die aus einer Umsetzungsstufe, in der die organische Verbindung mit dem Hydroperoxid umgesetzt wird, resultiert, kann im erfindungsgemäßen Verfahren in einer Abtrennvorrichtung neben dem Hydroperoxid auch die umgesetzte organische Verbindung abgetrennt werden.

Natürlich ist es auch möglich, nach Abtrennung des Hydroperoxids das verbleibende Reaktionsgut in eine weitere, speziell zu diesem Zweck vorgesehene Abtrennvorrichtung zu überführen und dort aus dem Reaktionsgut die umgesetzte organische Verbindung abzutrennen.

Werden mehrere organische Verbindungen und/oder mehrere Hydroperoxide miteinander in den jeweiligen Stufen umgesetzt, so können in den Mischungen verschiedenartige Produkte, die aus den Umsetzungen resultieren, vorliegen. Werden diese wiederum in den jeweiligen Abtrennstufen destillativ abgetrennt, kann es notwendig sein, zur Abtrennung mehrerer Destillationskolonnen vorzusehen. Ebenso kann die destillative Abtrennung mehrerer Hydroperoxide aus der Mischung mehrere Destillationskolonnen erforderlich machen.

Die Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid in der Stufe (i) findet in einem dafür geeigneten Reaktor R_1 statt. Als Edukte der Umsetzung werden die umzusetzende organische Verbindung, das Hydroperoxid und, sofern erforderlich, ein oder auch mehrere bei der Umsetzung geeignete und/oder erforderliche Lösungsmittel eingesetzt.

In den Reaktor R_1 fließen also im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens die Ströme E_1^1 und E_1^2 . Gegebenenfalls kann beispielsweise ein weiterer Strom E_1^3 in den Reaktor R_1 fließen. Dabei bezeichnet

E_1^1 den Strom, der die umzusetzende Verbindung enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln,

E_1^2 den Strom, der das Hydroperoxid enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln, und

E_1^3 den Strom, der ein oder mehrere Lösungsmittel enthält.

Die einzelnen Ströme E_1^i werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vor dem Zufluß in den Reaktor R_1 vorzugsweise zu einem Strom E_1 vereinigt. Ebenso ist es prinzipiell möglich, die einzelnen Ströme einzeln in den Reaktor R_1 zu leiten. Weiter ist es auch möglich, die einzelnen Ströme, in sinnvollen Kombinationen zusammengeführt, in den Reaktor R_1 zu leiten. Beispielsweise könnten E_1^1 und E_1^3 zusammengeführt, in den Reaktor R_1 zu leiten. Beispielsweise könnten E_1^1 und E_1^3 vor dem Eingang in den Reaktor R_1 zusammengeführt und in den Reaktor R_1 geleitet werden, in den als separater Strom zusätzlich der Strom E_1^2 fließt.

Dabei werden Drücke p_1 gewählt, die im allgemeinen im Bereich vom Eigendruck bis 100 bar liegen, bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 40 bar und besonders bevorzugt im Bereich vom Eigendruck bis 30 bar.

- 5 Die Temperaturen T_1 liegen im allgemeinen im Bereich von 0 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 80 °C.

Nach der Umsetzung im Reaktor R_1 wird die resultierende Mischung als Strom M_1 10 der Abtrennvorrichtung A_1 zugeführt. Dort wird, wie oben beschrieben, das Hydroperoxid aus der Mischung abgetrennt.

Erfolgt bei destillativer Abtrennung hierbei auch die Abtrennung von umgesetzter 15 organischer Verbindung, so wird die Destillation im allgemeinen so geführt, daß aus M_1 mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 60 %, weiter bevorzugt mindestens 70 %, besonders bevorzugt mindestens 80 % und insbesondere bevorzugt mindestens 90 % der umgesetzten organischen Verbindung abgetrennt werden.

Bevorzugt wird die Abtrennung so geführt, daß eine flüssige Mischung, die das 20 Hydroperoxid enthält, abgetrennt wird. Diese abgetrennte Mischung wird im folgenden mit M_1^2 bezeichnet. Dabei ist es möglich, daß die abgetrennte Mischung, die das Hydroperoxid enthält, zusätzlich zum Hydroperoxid beispielsweise noch geringe Mengen an nicht umgesetzter organischer Verbindung und/oder umgesetzter 25 organischer Verbindung enthält. Ebenso kann die Mischung M_1^2 , die das abgetrennte Hydroperoxid enthält, gegebenenfalls erforderliches Lösungsmittel enthalten, das über den Strom E_1^3 zugesetzt wurde, oder Lösungsmittel, das gegebenenfalls in den Strömen E_1^1 und/oder E_1^2 enthalten war.

Wird in der Abtrennvorrichtung A_1 auch die umgesetzte organische Verbindung 30 abgetrennt, so resultiert aus dieser Abtrennung, aus der bevorzugt eine flüssige Mischung oder eine Flüssigkeit-Gas-Mischung erhalten wird, ein Strom, der im

wie oben beschriebenen Strom zuzumischen, der aus einer geeigneten Kombination aus irgendzwei der Ströme E_1^1 bis E_1^3 resultiert.

Wird eine der Verfahrensweisen gewählt, in der M_1^2 vor dem Zulauf in R_1 einem anderen Strom zugegeben wird, so werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Konzentrationen der Komponenten der entsprechenden Ströme vorzugsweise so eingestellt, daß der resultierende Strom flüssig und einphasig bleibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren wird der Strom M_1^2 in einen zweiten Reaktor R_{II} geleitet. Der Strom M_1^2 stellt also, bezogen auf den Reaktors R_{II} , in Analogie zu den Strömen, die in den Reaktor R_1 fließen, den Strom E_{II}^2 dar. Da im Reaktor R_{II} im erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Stufe (iii) eine erneute Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides mit der umzusetzenden organischen Verbindung stattfindet, ist bezüglich des Reaktors R_{II} mindestens ein weiterer Strom E_{II}^1 erforderlich. Gegebenenfalls kann beispielsweise auch ein Strom E_{II}^3 erforderlich sein.

Dabei bezeichnet, analog zu den oben beschriebenen Strömen E_1^1 bis E_1^3 ,

- 20 E_{II}^1 den Strom, der die umzusetzende Verbindung enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln,
- E_{II}^2 den Strom, der das Hydroperoxid enthält, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln, und
- E_{II}^3 den Strom, der ein oder mehrere Lösungsmittel enthält.

25 Ebenfalls analog zu den oben beschriebenen Strömen E_1^i ist es möglich, die Ströme E_{II}^i einzeln oder zusammengeführt in geeigneten Kombinationen in den Reaktor R_{II} zu leiten. Ebenso ist, wie oben beschrieben, eine Vortemperierung der Ströme E_{II}^i möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden jedoch zwei Reaktoren R_i und R_{ii} sowie eine Abtrennvorrichtung A_i verwendet. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Umsetzung in den Stufen (i) und (iii) in zwei getrennten Reaktoren durchgeführt werden.

Als Reaktoren können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist im erfindungsgemäßen Verfahren ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, als beispielsweise Reaktor R_i oder beispielsweise Reaktor R_{ii} eine Rührkesselkaskade einzusetzen.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Reaktoren für die Umsetzungen Festbettreaktoren verwendet werden. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettkrohreaktoren eingesetzt.

Insbesondere wird im erfindungsgemäßen Verfahren als Reaktor R_i ein isothermer Festbettreaktor und als Reaktor R_{ii} ein adiabatischer Festbettreaktor verwendet.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch eine Vorrichtung, umfassend einen isothermen Festbettreaktor (I), eine Abtrenneinrichtung (II) und einen adiabatischen Festbettreaktor (III).

Ebenso betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Vorrichtung zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid.

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung diese Verwendung, wobei zur Umsetzung der organischen Verbindung mit dem Hydroperoxid die folgenden Stufen (i) bis (iii) durchlaufen werden:

Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.

5 Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure 10 führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

15 In den einzelnen Reaktoren ist eine Reaktionsführung dergestalt denkbar, daß bei entsprechender Wahl der organischen Verbindung die Umsetzung derselben mit dem Hydroperoxid bei den gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen ohne Zusatz von Katalysatoren erfolgt.

20 Bevorzugt wird jedoch eine Verfahrensweise, bei der zur größeren Effizienz der Umsetzung ein oder mehrere geeignete Katalysatoren zugesetzt werden, wobei wiederum heterogene Katalysatoren bevorzugt eingesetzt werden. Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die organische Verbindung bei der Umsetzung mit einem 25 heterogenen Katalysator in Kontakt gebracht wird.

Dabei sind prinzipiell alle heterogenen Katalysatoren denkbar, die für die jeweilige Umsetzung geeignet sind. Bevorzugt werden dabei Katalysatoren verwendet, die ein poröses oxidisches Material wie z.B. ein Zeolith umfassen. Vorzugsweise werden 30 Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material ein Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkoniumhaltigen Zeolith umfassen.

Zeolithstruktur herzustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben, die hiermit bzgl. der darin beschriebenen Katalysatoren voll umfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.

Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung durch Bezugnahme einbezogen werden.

Unter den Reaktionen, die im erfindungsgemäßen Verfahren möglich sind, seien beispielhaft die folgenden genannt:

die Epoxidation von Olefinen wie z.B. die Herstellung von Propenoxid aus Propen und H₂O₂ oder aus Propen und Gemischen, die H₂O₂ in situ liefern;

Hydroxylierungen wie z.B. die Hydroxylierung mono-, bi- oder polycyclischer Aromaten zu mono-, di- oder höher substituierten Hydroxyaromaten, beispielsweise die Umsetzung von Phenol und H₂O₂ oder von Phenol und Gemischen, die H₂O₂ in situ liefern, zu Hydrochinon;

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkene verwendet, die 2 bis 8 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen, und Buten umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propen umgesetzt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, neben der Tatsache, daß ein geringerer Überschuß an umzusetzender organischer Verbindung im Verhältnis zu Hydroperoxid erreicht werden kann, ist darin zu sehen, daß über die Abtrennung von Hydroperoxid und dessen erneute Umsetzung mit der organischen Verbindung ein hoher Gesamtumsatz des Hydroperoxides erzielt werden kann. Gleichzeitig werden Folgereaktionen des Produktes reduziert.

In Figur 1 ist eine bevorzugte Ausführungsform der Apparatur dargestellt. Dabei bezeichnet

- E_I einen Strom, enthaltend beispielsweise flüssiges Propen, wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und Methanol,
- R_I einen isothermen Festbettrohrreaktor,
- M_I einen Strom, resultierend aus der Umsetzung in Reaktor R_I,
- A_I eine Destillationskolonne zur Abtrennung über Kopf, über Seitenabzug und über Sumpf,
- M_I¹ einen Strom, resultierend aus der Abtrennung über Kopf, der vorwiegend Propen, Propenoxid und Methanol umfaßt,
- M_I² einen Strom, resultierend aus der Abtrennung über Seitenabzug, der vorwiegend Methanol und wäßrige Wasserstoffperoxidlösung umfaßt und der in den Reaktor R_{II} geleitet wird,
- M_I³ einen Strom aus der Abtrennung über Sumpf, der hochsiedende Nebenprodukte, beispielsweise Methoxypropanole und Propantriol, aus der Umsetzung in Reaktor R_I umfaßt,
- M_I⁴ einen optionalen Strom, der der Destillationsanlage A_I zugegeben wird, um die Sumpftemperatur niedrig zu halten, beispielsweise gasförmiges Propen,
- R_{II} einen adiabatischen Festbettrohrreaktor,

Zur Analyse des Austrags des Rohrreaktors wurde die Reaktionsmischung in einen Sambay-Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige Reaktionsaustrag wurde gesammelt, gewogen und ebenfalls gaschromatographisch analysiert.

Der erreichte Wasserstoffperoxid-Umsatz betrug 85 %. Die Propenoxid-Selektivität bezüglich Wasserstoffperoxid betrug 95 %.

- 10 Der Austrag aus dem ersten Reaktor, der Methanol, Wasser, Propenoxid, Nebenprodukte, unumgesetztes Propen und Wasserstoffperoxid enthielt, wurde in eine Kolonne entspannt. Die Kolonne wurde bei Normäldruck betrieben und hatte ca. 15 theoretische Stufen.
- 15 Bei einer Sumpftemperatur von ca. 69 °C gelang eine Abtrennung des Propenoxids aus der Mischung bis auf < 1 Gew.-%.

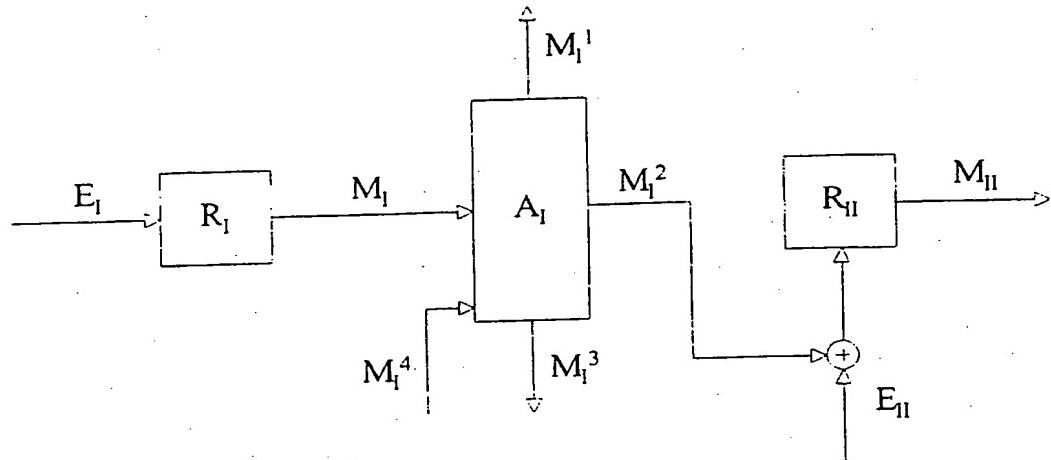
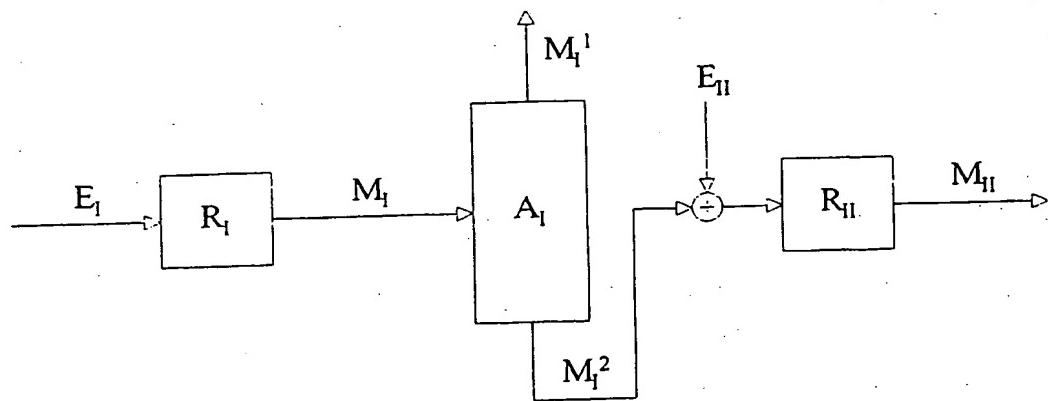
Über Kopf gingen hierbei neben Propenoxid das leichter siedende Propen und Teile des Methanols. Am Kopf wurde bei 50 °C in einem Teilkondensator der für die Trennung in der Kolonne benötigte Rücklauf kondensiert. Das Kopfprodukt wurde 20 gasförmig abgezogen und der Aufarbeitung zugeführt.

Das Sumpfprodukt wurde einem zweiten Rohrreaktor zugeführt.

- 25 Durch einen zweiten Rohrreaktor mit ca. 50 ml Reaktionsvolumen, gefüllt mit 28 g verstrangtem TS-1, wurden das Sumpfprodukt aus der Zwischenabtrennung und ein Propenstrom von ca. 9 g/h bei 40 °C Reaktionstemperatur und 20 bar Reaktionsdruck geleitet.
- Nach Verlassen des Reaktors wurde die Reaktionsmischung in einem Sambay-
30 Verdampfer gegen Atmosphärendruck entspannt. Die abgetrennten Leichtsieder wurden online in einem Gaschromatographen analysiert. Der flüssige

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung mit einem Hydroperoxid, das mindestens die folgenden Stufen (i) bis (iii) umfaßt:
 - (i) Umsetzung des Hydroperoxides mit der organischen Verbindung unter Erhalt einer Mischung, umfassend die umgesetzte organische Verbindung und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
 - (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxides aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
 - (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxides aus Stufe (ii) mit der organischen Verbindung.
 - 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) in zwei getrennten Reaktoren durchgeführt werden.
 - 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktoren für die Umsetzungen Festbettreaktoren verwendet werden.
 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet wird.
 - 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung bei der Umsetzung mit einem heterogenen Katalysator in Kontakt gebracht wird.
 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der heterogene Katalysator ein titanhaltiges Silicalit umfaßt.
 - 30 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist.

Figur 1**Figur 2**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/05740

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 977 285 A (MARQUIS E T ET AL) 11 December 1990 (1990-12-11) the whole document, in particular column 9, lines 19-25	1-11
X	US 5 384 418 A (ZAJACEK J G ET AL) 24 January 1995 (1995-01-24) the whole document, in particular column 10, lines 2-4	1-11
X	US 5 374 747 A (SAXTON R J ET AL) 20 December 1994 (1994-12-20) the whole document, in particular column 8, lines 44-46	1-11
X	US 5 463 090 A (RODRIGUEZ C L ET AL) 31 October 1995 (1995-10-31) the whole document, in particular column 8, lines 18-20	1-11
X	EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 3 November 1993 (1993-11-03) cited in the application the whole document, in particular page 6. Line 15	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In re Application No
PCT/EP 99/05740

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5463090	A	ES	2130540 T	01-07-1999
EP 568336	A	03-11-1993	US 5262550 A	16-11-1993
			AT 129708 T	15-11-1995
			DE 69300720 D	07-12-1995
			DE 69300720 T	11-04-1996
			ES 2079236 T	01-01-1996
			JP 6009592 A	18-01-1994

INTERNATIONALER FORSCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 99/05740

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEBEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 977 285 A (MARQUIS E T ET AL) 11. Dezember 1990 (1990-12-11) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 9, Zeilen 19-25	1-11
X	US 5 384 418 A (ZAJACEK J G ET AL) 24. Januar 1995 (1995-01-24) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 10, Zeilen 2-4	1-11
X	US 5 374 747 A (SAXTON R J ET AL) 20. Dezember 1994 (1994-12-20) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 8, Zeilen 44-46	1-11
X	US 5 463 090 A (RODRIGUEZ C L ET AL) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) das ganze Dokument, insbesondere Spalte 8, Zeilen 18-20	1-11
X	EP 0 568 336 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY INC.) 3. November 1993 (1993-11-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument, insbesondere Seite 6, Zeile 15	1-11

INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte Unterzeichen

PCT/EP 99/05740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5463090	A		ES	2130540 T	01-07-1999
EP 568336	A	03-11-1993	US	5262550 A	16-11-1993
			AT	129708 T	15-11-1995
			DE	69300720 D	07-12-1995
			DE	69300720 T	11-04-1996
			ES	2079236 T	01-01-1996
			JP	6009592 A	18-01-1994